

УДК 538.945+537.312.62

PACS: 74.72.-h

## ВПЛИВ ПЕРЕРОЗПОДІЛУ ЛАБІЛЬНОГО КИСНЮ НА ТЕМПЕРАТУРНУ ЗАЛЕЖНІСТЬ ПСЕВДОЩІЛИНИ В РОЗДВІЙНИКОВАНИХ МОНОКРИСТАЛАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

**З.Ф. Назиров, Р.В. Вовк, М.О. Оболенський, А.А. Завгородній, К.А. Котвицька**

*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна*

*Україна 61022, м. Харків-22, пл. Свободи 4*

*e-mail: [Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua](mailto:Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua)*

*Надійшла до редакції 23 лютого 2011 р.*

У роботі досліджено вплив відпалювання при кімнатних температурах на надлишкову провідність бездвійникового монокристала  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  з малим відхиленням від стехіометрії по кисню. Виявлено, що у процесі відпалювання при кімнатних температурах на протязі чотирьох діб відбувається загальне відносно розширення області існування псевдощільного режиму. При цьому надлишкова провідність підкоряється експоненціальній температурній залежності у широкому інтервалі температур, а температурна залежність псевдощільності - задовільно описується в рамках теорії кросовера БКШ-БЕК.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** відпалювання, лабільний кисень, перерозподіл, монокристали  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , псевдощільний стан.

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛАБИЛЬНОГО КИСЛОРОДА НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПСЕВДОЩЕЛИ В РАЗДВОЙНИКОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

**З.Ф. Назиров, Р.В.Вовк, М.А.Оболенский, А.А.Завгородний, К.А. Котвицкая**

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина*

*Украина, 61022, г. Харьков, пл. Свободы 4*

В работе исследовано влияние отжига при комнатных температурах на избыточную проводимость монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с малым отклонением от стехиометрии по кислороду. Обнаружено, что в процессе отжига при комнатных температурах в течение около четырех суток происходит общее относительное расширение области существования псевдощелевого режима. При этом избыточная проводимость подчиняется экспоненциальной температурной зависимости в широком интервале температур, а температурная зависимость псевдощели - удовлетворительно описывается в рамках теории кросовера БКШ-БЭК.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** отжиг, лабильный кислород, перераспределение, монокристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , псевдощелевое состояние.

## EFFECT OF REDISTRIBUTION OF LABILE OXYGEN ON THE PSEUDOGAP STATE IN UNTWINED $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ SINGLE CRYSTALS

**Z.F. Nazyrov, R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, K.A. Kotvitskaya**

*Kharkov National University*

*4 Svoboda Sq., 61022, Kharkov, Ukraine*

Effect of annealing at room temperatures on excess conductivity of untwined  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystal with small deviation from oxygen stehiometry are investigated. It is shown, that in the process of annealing at room temperatures about four days are results to the significant expansion of the temperature interval of pseudogap anomaly existence in ab-plane. The excess conductivity submits exponential temperature dependence in the wide temperature interval. The temperature dependence of pseudogap satisfactorily described by BCSH-BEK theoretical model

**KEYWORDS:** annealing, labile oxygen, redistribution,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals, pseudogap states.

Вивчення псевдощільної аномалії (ПЩ) [1-5] продовжує залишатися одним з основних напрямів фізики високотемпературної надпровідності (ВТНП). В даний час в літературних джерелах інтенсивно дискутуються два основні сценарії виникнення псевдощільної аномалії у ВТНП-системах. Згідно з першим, виникнення ПЩ пов'язане з флуктуаціями ближнього порядку «діелектричного» типу, наприклад, антиферромагнітними флуктуаціями, хвилями зарядової і спінової густини і т.д. [1]. Другий сценарій припускає формування куперівських пар вже при температурах істотно вищих за критичну  $T^* \gg T_c$  з подальшим встановленням їх фазової когерентності при  $T < T_c$  [2,3].

Серед теоретичних робіт, що відстоюють другу точку зору, слід відзначити теорію кросовера від механізму БКШ до механізму бозе-ейнштейнівської конденсації (БЕК) [3], в якій були одержані температурні залежності псевдощільності для випадку слабого і сильного спаровування. У загальному вигляді ці залежності описуються рівнянням:

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0) \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{\frac{T}{\Delta(0)}} \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right] \left[1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{x_0^2 + 1 - 1}{T/\Delta(0)}}\right)\right], \quad (1)$$

де  $x_0 = \mu / \Delta(0)$  ( $\mu$  – хімпотенціал системи носіїв;  $\Delta(0)$  – величина енергетичної щільності при  $T=0$ ), а  $\text{erf}(x)$  – функція похибок.

У граничному випадку  $x_0 \rightarrow \infty$  (слабкого спаровування) аналітичний вираз (1) набуває виду:

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0) \sqrt{2\pi\Delta(0)T} \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right], \quad (2)$$

добре відомого у теорії БКШ. В той же час для межі сильних взаємодій в 3-х мірному випадку ( $x_0 < -1$ ) формула (1) переходить в:

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-x_0} \left(\frac{\Delta(0)}{T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{\sqrt{\mu^2 + \Delta^2(0)}}{T}\right]. \quad (3)$$

В той же час, як було показано в роботі [2], при достатньо високій точності вимірювань значення псевдощільності в широкому інтервалі температур можна визначити із залежностей  $\rho_{ab}(T)$  (електроопір у базисній площині) при температурах нижчих за деяке характерне значення  $T^*$  (температуру відкриття псевдощільності).

Одним з представників ВТНП є сполука  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (система 1-2-3), відмінною рисою якої є сильна залежність її фізичних властивостей, і, зокрема, електропровідності, від вмісту кисню [1,5]. При цьому, сукупність досліджень різних фізичних властивостей цих сполук [1,5,6], показує наявність в них нерівноважного стану при деякій мірі нестачі кисню. Так, наприклад, оптичні дослідження показали [6], що в процесі відпалювання при кімнатній температурі спостерігається збільшення віддзеркалювальної здатності кристалів, яке автори пояснювали зростанням концентрації носіїв струму. Це, у свою чергу, повинно відзначатися на температурних залежностях електроопору. Наскільки нам відомо, до теперішнього часу в літературі не публікувалися результати експериментальних досліджень впливу перерозподілу лабільного кисню в нерівноважному стані (при фіксованій концентрації кисню у зразку) на ПЩ-аномалію в системі 1-2-3. Враховуючи вищесказане, ціллі даної роботи було проведення досліджень впливу відпалювання при кімнатних температурах на надлишкову провідність бездвійникового монокристала  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  з малим відхиленням від кисневої стехіометрії.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Монокристали  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  вирощували за розчин-розплавною технологією у золотому тиглі, згідно з методикою [1,5]. Як відомо [1], при насиченні киснем у сполуках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  відбувається тетра-орто структурний перехід, який, у свою чергу, призводить до подвійниккування кристала, що мінімізує його пружну енергію. Для проведення резистивних вимірювань були відібрані три кристали. При цьому для отримання бездвійникового монодоменого зразка один з кристалів роздвійникували в спеціальному осередку при температурі  $420^\circ\text{C}$  і тиску 30-40 ГПа, відповідно до методики запропонованої в [7]. З метою отримання однорідного контрольованого вмісту кисню, кристал, після роздвійниккування, повторно відпалювали в атмосфері кисню протягом семи діб при температурі  $420^\circ\text{C}$ .

Електричні контакти створювали за стандартною 4-х контактної схемою шляхом нанесення срібної пасти на поверхню кристала з подальшим підключенням срібних провідників діаметром 0.05мм і тригодинним відпалюванням при температурі  $200^\circ\text{C}$  в атмосфері кисню. Така процедура дозволяла отримувати перехідний опір контактів менше одного Ома і проводити резистивні вимірювання при транспортних струмах до 10 мА в аб-площині. Вимірювання проводили в режимі дрейфу температури при двох протилежних напрямках транспортного струму для виключення впливу паразитного сигналу. Температуру вимірювали платиновим терморезистором, напруту на зразку і зразковому опорі – нановольметрами В2-38. Дані з вольтметрів через інтерфейс автоматично передавали на комп'ютер. Критичну температуру, визначалася в точці максимуму на залежностях  $d\rho_{ab}(T)/dT$  в області надпровідного переходу за методикою [8].

Для зменшення вмісту кисню експериментальний зразок відпалювали протягом двох діб в потоці кисню при температурі  $620^\circ\text{C}$ . Після відпалювання кристал охолоджували до кімнатної температури протягом 2-3 хв., монтували у вимірювальному осередку і охолоджували до температури рідкого азоту протягом 10-15 хв. Всі вимірювання проводили на відігріванні зразків. Для дослідження впливу відпалювання при кімнатній температурі зразки, після першого вимірювання  $\rho(T)$ , витримували протягом 20 год. при кімнатній температурі і проводили повторні вимірювання. Наступна серія вимірювань була проведена після додаткової витримки зразків при кімнатній температурі протягом 3-5 діб.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

На вставках (а) і (б) до рис.1 представлені температурні залежності електроопору в базисній площині  $\rho_{ab}(T)$  і, відповідно, резистивні переходи у надпровідний стан, виміряні безпосередньо після зниження вмісту кисню (крива 1), а також після поетапного відпалювання експериментальних зразків при кімнатних температурах без зміни вмісту кисню в об'ємі кристалів (криві 2,3). Видно, що по мірі збільшення часу відпалювання критична температура ( $T_c$ ) зразків зростає, електроопір зменшується, а також відбувається істотне розширення псевдощільної ділянки залежності  $\rho_{ab}(T)$  в області високих температур. Останнє відображається у підвищенні величини температури  $T^*$ , при якій починається систематичне відхилення експериментальних точок вниз від

лінійної залежності  $\rho_{ab}(T)$ . Як наголошувалося вище, згідно з сучасними уявленнями  $T^*$  відповідає температурі відкриття псевдощільності [2-5].

Більш швидке, ніж лінійне, зменшення величини  $\rho_{ab}(T)$ , яке спостерігається в області температур  $T < T^*$ , свідчить про появу в кристалі, так званої, надлишкової провідності ( $\Delta\sigma$ ). Температурна залежність надлишкової провідності звичайно визначається з рівності:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0, \quad (4)$$

де  $\sigma_0 = \rho_0^{-1} = (A + BT)^{-1}$  – провідність, що визначається екстраполяцією лінійної ділянки в нульове значення температури, а  $\sigma = \rho^{-1}$  – експериментальне значення провідності у нормальному стані. Одержані експериментальні залежності  $\Delta\sigma(T)$  представлені на рис.1 в координатах  $\ln\Delta\sigma - 1/T$ . Видно, що в достатньо широкому температурному інтервалі ці залежності мають вид прямих, що відповідає їх описанню експоненціальною залежністю виду:

$$\Delta\sigma \sim \exp(\Delta^*_{ab}/T), \quad (5)$$

де  $\Delta^*_{ab}$  – величина, що визначає деякий термоактиваційний процес через енергетичну щільну – «псевдощільну».

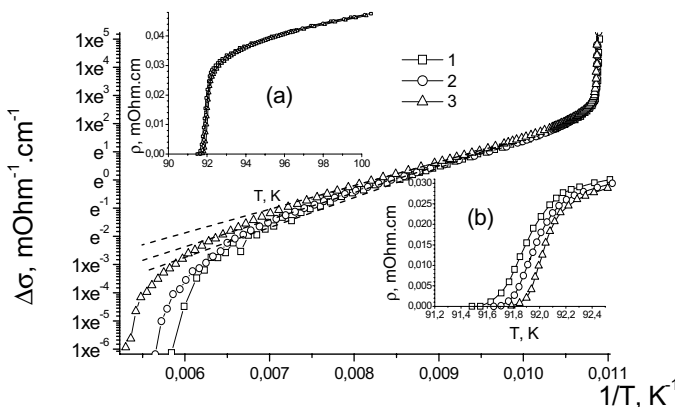


Рис. 1. Температурні залежності надлишкової провідності монокристалу  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  у координатах  $\ln\Delta\sigma - 1/T$ . Крива 1 отримана безпосередньо після зниження вмісту кисню, а криві 2 і 3 – після поетапного відпалювання експериментального зразка при кімнатних температурах протягом 20 годин і 5 діб, відповідно, без зміни вмісту кисню в об'ємі кристала. Пунктирними лініями показані результати розрахунків за формулою (5). На вставці (а) показані температурні залежності електроопору  $\rho_{ab}(T)$ . На вставці (б) показані резистивні переходи в надпровідний стан.

Експоненціальна залежність  $\Delta\sigma(T)$  вже спостерігалася раніше на плівкових зразках  $\text{YBaCuO}$  [4]. Як було показано в [4], апроксимація експериментальних даних може бути істотно розширена за допомогою введення співмножника  $(1 - T/T^*)$ . У цьому випадку надлишкова провідність виявляється пропорційною густині надпровідних носіїв  $n_s \sim (1 - T/T^*)$  і обернено пропорційною числу пар  $\sim \exp(-\Delta^*/kT)$ , зруйнованих тепловим рухом:

$$\Delta\sigma \sim (1 - T/T^*) \exp(\Delta^*_{ab}/T). \quad (6)$$

При цьому  $T^*$  розглядається як середньопольова температура надпровідного переходу, а температурний інтервал  $T_c < T < T^*$ , в якому існує псевдоцилінний стан, визначається жорсткістю фази параметра порядку, що, в свою чергу, залежить від дефіциту кисню або концентрації допуючого елемента. Таким чином, використовуючи методику, запропоновану в [4], по експериментальній кривій  $\ln\Delta\sigma$  можна побудувати температурну залежність  $\Delta^*_{ab}(T)$  аж до  $T^*$ .

На рис.2 показані температурні залежності псевдощільності в зведених координатах  $\Delta^*(T)/\Delta^*_{\max} - T/T^*$  ( $\Delta^*_{\max}$  – значення  $\Delta^*$  на плато оддалік  $T^*$ ) одержані при різній тривалості відпалювання при кімнатній температурі. Залежності  $\Delta^*(T)/\Delta(0)$  від  $T/T^*$ , розраховані згідно (2), (3) у наближенні середнього поля в рамках теорії кросовера БКШ-БЕК [3] для значень параметра кросовера  $\mu/\Delta(0)=10$  (межа БКШ), -2, -5, -10 (межа БЕК) показані на рис.2 пунктирними лініями 4-7, відповідно.

Видно, що у випадку наших зразків температурні залежності псевдощільності показують деяке розбіжність з теорією [3], як це вже спостерігалось раніше для плівкових зразків  $\text{YBaCuO}$  з малим рівнем відхилення від кисневої стехіометрії [4]. Також видно, що по мірі зростання часу відпалювання, відбувається зміщення експериментальних кривих від залежностей вигляду (3) до (2). Така поведінка виявляється якісно подібною до

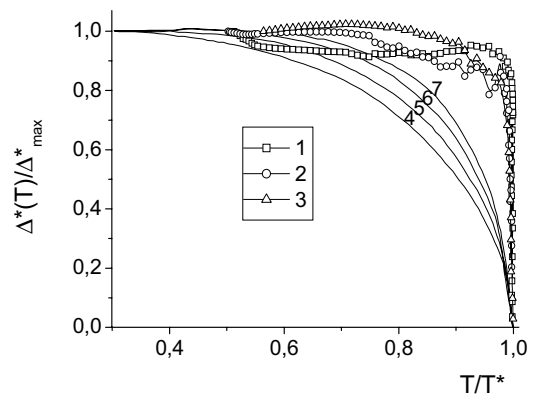


Рис.2. Температурні залежності псевдощільності монокристалу  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  у зведених координатах  $\Delta^*(T)/\Delta^*_{\max} - T/T^*$  ( $\Delta^*_{\max}$  – значення  $\Delta^*$  на плато оддалік  $T^*$ ). Нумерація кривих відповідає нумерації на рис. 1. Пунктирними лініями показані залежності  $\Delta^*(T)/\Delta(0)$  від  $T/T^*$ , розраховані згідно [3] для значень параметра кросовера  $\mu/\Delta(0)=10$  (межа БКШ), -2, -5, -10 (межа БЕК) -показані на рис.2 пунктирними лініями (4-7), відповідно.

ефекту трансформації температурних залежностей псевдощільності зразків  $\text{YBaCuO}$ , що спостерігаються у разі прикладання високого гідростатичного тиску [5]. Очевидно, що вказані кореляції у поведінці кривих  $\Delta^*(T)$  не є випадковими. Дійсно, як відомо з літератури (див., наприклад [5]), докладання високого тиску до зразків ВТНП-системи 1-2-3, так само як і перерозподіл кисню у процесі відпалювання, приводить до поліпшення провідних характеристик, яке виражається у збільшенні абсолютної величини  $T_c$  і істотному зниженні питомого електроопору. Таким чином, враховуючи деяку умовність визначення величини відкриття псевдощільності  $T^*$  по відхиленню залежності  $\rho(T)$  від лінійної поведінки, узгодження експерименту з теорією в нашому випадку можна вважати в цілому задовільним.

### ВИСНОВКИ

На закінчення стисло підсумуємо основні результати, отримані у даній роботі. Відпалювання при кімнатних температурах монокристалів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  з дефіцитом кисню приводить до істотного розширення температурної ділянки реалізації псевдощільного режиму і звуження інтервалу лінійної залежності  $\rho_{ab}(T)$ . При цьому надлишкова провідність підкоряється експоненціальній температурній залежності у широкому інтервалі температур, а температурна залежність псевдощільності - задовільно описується в рамках теорії кросовера БКШ-БЕК.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Vovk R.V., Obolenskii M.A., Zavgorodniy A.A., Goulatis I.L., Beletskii V.I., Chroneos A.I. Structural relaxation, metal-to-insulator transition and pseudo-gap in oxygen deficient  $\text{NoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals // *Physica C*. – 2009. – Vol.469. – P. 203-206.
2. Sadvoskij M.V. Psevdoshhel' v vy'sokotemperaturny'x sverxprovodnikax // *UFN*. -2001. -T.171, №5. - S.539-564.
3. Babaev E., Kleinert H. Nonperturbative XY-model approach to strong coupling superconductivity in two and three dimensions // *Phys. Rev. B*. – 1999. - Vol.59. – R.12083-12089.
4. Prokof'ev D.D., Volkov M.P., Bojko Yu.A. Velichina i temperaturnaya zavisimost' psevdoshheli v  $\text{YBaCuO}$ , poluchenny'e iz rezistivny'x izmerenij // *FTT*. - 2003. – T.45, №7. - S.1168-1176.
5. Vovk R.V., Obolenskii M.A., Zavgorodniy A.A., Bondarenko A.V., Goulatis I.L., Samoilov A.V., Chroneos A.I. Effect of high pressure on the fluctuation conductivity and the charge transfer of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. - Vol.453. - P.69-74.
6. Widder K., Zibold A., Merz M. et al. Optical investigations of single-domain crystals // *Physica C*. -1994. -Vol.232, №1,2. - P.82-88.
7. Giapintzakis J., Ginzberg D.M., Han P.D. A method for obtaining single domain superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystals // *J. Low Temp. Phys.* -1989. -Vol.77, №1/2. -P.155-161.
8. Mendonca F.L., Pureur P., Borges H.A., Lejay P. Effect of pressure on the fluctuation conductivity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  // *Phys. Rev. B*. -2004. - Vol.69. -R.212505.